

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. April 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/029160 A1

527980

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C 1/00,
3/12, 3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009801

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2003 (04.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 43 438.7 18. September 2002 (18.09.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUBER, Adalbert
[DE/DE]; Bonhöfferstrasse 9, 64625 Bensheim (DE).
ENTENMANN, Marc [DE/DE]; Pestalozzistrasse 21,
64342 Seeheim/Jugenheim (DE). SCHAUER, Thadeus
[DE/DE]; Waldenser Strasse 56, 75382 Althengstett (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: EFFECT PIGMENTS THAT ARE SURFACE-MODIFIED BY MEANS OF LCST AND/OR UCST POLYMERS

(54) Bezeichnung: MIT LCST- UND/ODER UCST-POLYMEREN OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE EFFEKTPIGMENTE

(57) Abstract: The invention relates to surface-modified effect pigments which are based on lamellar substrates and are character-
ized in that said effect pigments are coated with one or several layers of immobilized LCST and/or UCST polymers. The invention
also relates to a method for producing the surface-modified effect pigments and the use thereof in lacquers, water lacquers, powder
lacquers, paints, printing inks, security printing inks, plastics, concrete, cosmetic formulations, agricultural films, and tarpaulins,
for laser marking papers and plastics, as protection from light, as a pigment for corrosion prevention, and for producing pigment
preparations and dry preparations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Effektpigmente, auf Basis plättchenförmiger
Substrate, die sich dadurch auszeichnen, dass sie mit ein oder mehreren Schichten aus immobilisierten LCST- und/oder UCST-Po-
lymeren umhüllt sind. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der oberflächenmodifizierten Effektpigmente
sowie deren Verwendung in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Be-
ton, in kosmetischen Formulierungen, in Agrarfolien und Zeltplanen, zur Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, als Licht-
schutz, als Pigment für den Korrosionsschutz sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.



WO 2004/029160 A1

MIT LCST- UND/ONDER UCST-POLYMEREN OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE EFFEKTPIGMENTE

Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Effektpigmente, auf Basis plättchenförmiger Substrate, die sich dadurch auszeichnen, dass sie mit ein oder mehreren Schichten aus immobilisierten LCST- und/oder UCST-Polymeren umhüllt sind.

Die immer größer werdende Einsetzbarkeit plättchenförmiger Effektpigmente auf Basis plättchenförmiger Substrate in unterschiedlichen technischen Bereichen erfordert zunehmend die Entwicklung oberflächenmodifizierter Substrate um letztlich die Verträglichkeit der Pigmente mit weiteren Komponenten innerhalb technischer Zusammensetzungen zu gewährleisten.

Ein grundsätzliches Problem ist dabei die Neigung von plättchenförmigen Effektpigmenten zur Bildung von Agglomeraten, in denen die Pigmente stapelförmig aufeinander liegen und auf Grund von starker Adhäsion nur schwer wieder zu separieren sind. Dies ist um so schwerwiegender als bei der Einarbeitung von plättchenförmigen Effektpigmenten in Anwendungsmedien wegen der leichten Zerbrechlichkeit der dünnen Plättchen keine hohen Scherkräfte ausgeübt werden dürfen.

Strukturbildungen bzw. Flokkulation, Agglomeration und Aggregation sind insbesondere unerwünschte Prozesse im Bereich von Lackierungen von Oberflächen.

So wurden unter anderem zahlreiche Methoden entwickelt um das Problem der Einarbeitung von plättchenförmigen Perlglanzpigmenten, insbesondere in thermoplastischen Kunststoffen zu lösen (DE-OS 26 03 211, DE-OS 32 21 044, DE-OS 36 27 329).

Weiterhin sind Beschichtungen mit Polysiloxanen zur Verbesserung der Witterungsbeständigkeit (DE 33 34 598) bekannt, sowie die Behandlung mit Kupplungsreagenzien wie Organotitanaten zur verbesserten Dispergierbarkeit in kosmetischen Zubereitungen (EP 0 306 056), Organosilanen

zur erhöhten "water resistance" und mit Silanen zur Erhöhung des Leafing-Verhaltens (EP 0 634 459 A2).

5 Die aus dem Stand der Technik bekannten oberflächenmodifizierten Perlglanzpigmente besitzen häufig den Nachteil, dass ihre Orientierung in Anwendungsmedien nicht optimal ist, das heißt, dass eine Verbesserung der parallelen Ausrichtung der Pigment zur Filmschicht wünschenswert wäre um die Glanzeigenschaften zu verbessern.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es weitere und verbesserte Verfahren zur Oberflächenmodifikation von Effektpigmenten auf Basis plättchenförmiger Pigmente zu entwickeln. Ziel ist es weiterhin die parallele Ausrichtung der Pigmente in der Filmschicht zu optimieren um die optischen Eigenschaften, insbesondere den Glanz, zu verbessern. Insbesondere
15 sollten die Effektpigmente kompatibel für die verschiedensten technischen Formulierungen sein ohne dabei die typischen Eigenschaften der Effektpigmente einzubüßen.

20 In der WO 01/60926 wird die Beschichtung von Plättchen mit LCST-Polymeren beschrieben, wodurch die Pigmente in flüssigen Medien, wie z. B. Lacken, stabilisiert werden und die Beschichtung gleichzeitig einen Schutz gegen mechanische Beschädigung bei Scherbelastungen bietet.

25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass insbesondere Lack-schichten, die Effektpigmente auf Basis plättchenförmiger Partikel, die mit ein oder mehreren LCST- und/oder UCST-Polymeren beschichtet sind, enthalten, eine stark verbesserte Appearance aufweisen.

30 Gegenstand der Erfindung sind daher oberflächenmodifizierte Effektpigmente auf Basis plättchenförmiger Substrate, die mit ein oder mehreren Schichten aus immobilisierten LCST- und/oder UCST-Polymeren umhüllt sind.

35 Durch die Nachbeschichtung der Effektpigmente mit LCST- und/oder UCST-Polymeren werden die Probleme der Flokkulation, Agglomeration

und Aggregation, insbesondere in Lacken, wie Autolacken, Industrielacken und Pulverlacken, weitgehend minimiert oder sogar gänzlich unterdrückt.

5 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Herstellung der oberflächen-
modifizierten Effektpigmente sowie deren Verwendung u.a. in Lacken,
Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruck-
farben, Kunststoffen, Beton, als Pigment für den Korrosionsschutz, als
Dotierstoff für die Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen und in
10 kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen
Effektpigmente auch zur Herstellung von Pigmentpräparationen sowie zur
Herstellung von Trockenpräparaten geeignet.

Als Effektpigmente werden vorzugsweise handelsübliche Metalleffekt-
pigmente, wie z.B. ChromaFlair-Pigmente von der Fa. Flex, beschichtete
15 oder unbeschichtete Aluminiumplättchen, Goldbronzepigmente, z.B. von
der Fa. Eckart, beschichtete Eisenoxidplättchen, wie z.B. Paliochrom®-
Pigmente von der BASF, Sicopearl-Pigmente von der BASF sowie gonio-
chromatische Pigmente von der BASF, wie sie z.B. in der EP 0 753 545 A2
beschrieben werden, sowie Perlglanzpigmente und Interferenzpigmente –
20 mit Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppenpigmente – erhältlich z.B.
von der Fa. Merck, Darmstadt unter dem Handelsnamen Iriodin® verwen-
det. Letztere sind z.B. bekannt aus den deutschen Patenten und Patentan-
meldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191,
22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343,
25 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, DE 38 42 330, DE 41 37 764,
EP 0 608 388, DE 196 14 637, DE 196 18 569 bekannt. Vorzugsweise
werden Perlglanzpigmente verwendet. Insbesondere werden als Substrat
natürlicher oder synthetischer Glimmer, SiO₂-Plättchen, Al₂O₃-Plättchen,
Glasplättchen, Keramikplättchen oder synthetische trägerfreie Plättchen
30 eingesetzt, die mit TiO₂ und/oder Fe₂O₃ beschichtet sind.

Besonders bevorzugte Effektpigmente sind holographische Pigmente,
leitfähige und magnetische Pigmente, Metalleffektpigmente, z. B. auf Basis
von Aluminium- und/oder Eisenplättchen sowie Effektpigmente, wie z.B.
35 Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, goniochromatische Pigmente,
und Mehrschichtpigmente.

Bei den plättchenförmigen Substraten handelt es sich vorzugsweise um natürlichen oder synthetischen Glimmer, BiOCl -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, SiO_2 -, Fe_2O_3 -, Glas- oder Graphitplättchen. Bevorzugte Effektpigmente sind mit TiO_2 (Rutil oder Anatas) beschichtete Substrate, wie z. B. mit TiO_2 beschichteter natürlicher oder synthetischer Glimmer, mit TiO_2 beschichtete SiO_2 -, Al_2O_3 -, Graphit-, Glas-, Fe_2O_3 - oder Metallplättchen, insbesondere Aluminiumplättchen. Weiterhin bevorzugt sind Mehrschichtpigmente mit zwei, drei oder mehr Schichten, die eine oder mehrere TiO_2 -Schichten enthalten.

Besonders bevorzugte Effektpigmente werden nachfolgend genannt,

Substrat + TiO_2

Substrat + Fe_2O_3

Substrat + Fe_3O_4

Substrat + Cr_2O_3

Substrat + Titansuboxide

Substrat + TiO_2 + Fe_2O_3

Substrat + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2

Substrat + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ + SiO_2 + TiO_2

Substrat + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ + SiO_2 + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Substrat + TiO_2 + SiO_2 + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Substrat + Fe_2O_3 + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2

wobei es sich beim dem Substrat vorzugsweise um Glimmer, Al_2O_3 -, SiO_2 -, oder Metallplättchen sowie um Metall-beschichtete anorganische Plättchen handelt.

Es können auch Gemische verschiedener Effektpigmente nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Partikel lassen sich relativ leicht herstellen. Die Oberflächenmodifizierung der Effektpigmente erfolgt durch eine vorgelagerte oder durch eine simultane Ausfällung eines geeigneten LCST- und/oder UCST-Polymeren und nachfolgende Immobilisierung.

LCST-Polymere bzw. UCST-Polymere sind Polymere, die bei niedrigen bzw. höheren Temperaturen in einem Lösemittel löslich sind und bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur und Erreichen der sogenannten LCST bzw. UCST (lower bzw. upper critical solution temperature) aus der Lösung als gesonderte Phase abgeschieden werden. Derartige Polymere werden z.B. in der Literatur in "Polymere", H.-G. Elias, Hüthig und Wepf-Verlag, Zug, 1996 auf den Seiten 183 ff. beschrieben.

Geeignete LCST-Polymere bzw. UCST-Polymere für die vorliegende Erfindung sind beispielsweise solche, wie sie in der WO 01/60926 A1 und WO 03/014229 A1 beschrieben werden.

Besonders geeignete LCST-Polymere sind Polyalkylenoxid-Derivate, vorzugsweise Polyethylenoxid (PEO)-Derivate, Polypropylenoxid (PPO)-Derivate, olefinisch modifizierte PPO-PEO-Block-Copolymere, mit Acrylat-modifizierte PEO-PPO-PEO-Dreiblock-Copolymere, Polymethylvinylether, Poly-N-vinylcaprolactam, Ethyl-(hydroxyethyl)-cellulose, Poly-(N-isopropylacrylamid) sowie Polysiloxane. Besonders bevorzugte LCST-Polymere sind mit olefinischen Gruppen modifizierte Siloxan-Polymere.

Geeignete UCST-Polymere sind insbesondere Polystyrol, Polystyrol-Copolymere und Polyethylenoxid-Copolymere.

Bevorzugt werden LCST- bzw. UCST-Polymere mit funktionellen Gruppen verwendet, die starke Wechselwirkungen und/oder chemische Bindungen mit dem Effektpigment und dem Anwendungsmedium, wie z. B. der Lackmatrix, eingehen. Alle dem Fachmann bekannten funktionellen Gruppen sind geeignet, insbesondere Silanol-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxy-, Säureanhydrid- und Säuregruppen.

Die LCST- bzw. UCST-Polymere besitzen vorzugsweise Molmassen im Bereich von 300 bis 500.000 g/mol, insbesondere von 500 bis 20.000 g/mol.

Der Polymeranteil bezogen auf das Endprodukt beträgt 0,1 - 80 Gew.%, vorzugsweise 1 - 30 Gew.%, insbesondere 1 - 20 Gew.%.

Vorzugsweise wird das Effektpigment mit einem immobilisierbaren LCST- und/oder UCST-Polymeren bzw. Polymergemisch, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösemittels gemischt. Das LCST-Polymer wird bei der Temperatur unterhalb der LCST gelöst, während das UCST-Polymer oberhalb der UCST gelöst wird. In der Regel beträgt die LCST-Temperatur 0,5 – 90 °C, vorzugsweise 35 – 80 °C, während die UCST-Temperatur bei 5 – 90 °C, insbesondere bei 35 – 60 °C liegt. Danach erfolgt gegebenenfalls die Zugabe von Additiven. Anschließend wird die Temperatur in der Regel um ca. 5 °C über die LCST erhöht bzw. unter die UCST abgesenkt, wobei das Polymer ausfällt und sich auf der Partikeloberfläche absetzt. Zuletzt findet die Immobilisierung in Form einer Vernetzung des Polymers auf der Partikeloberfläche statt, wobei das Polymer irreversibel auf der Partikeloberfläche fixiert wird. Die Immobilisierung kann z.B. radikalisch, kationisch, anionisch oder durch eine Kondensationsreaktion stattfinden. Vorzugsweise werden die LCST- bzw. UCST-Polymere radikalisch oder durch eine Kondensationsreaktion vernetzt.

Für eine radikalische Vernetzung (Immobilisierung) der abgeschiedenen Schicht in Wasser wird vorzugsweise Kaliumperoxodisulfat oder Ammoniumperoxodisulfat in Konzentrationsbereichen von 1 – 100 Gew.% bezogen auf das zur Belegung verwendete olefinische LCST- bzw. UCST-Polymer eingesetzt. Die Vernetzung erfolgt in Abhängigkeit von der LCST- bzw. UCST-Temperatur des Polymeren bei 0 – 35 °C unter Verwendung eines Katalysators, wie z. B. eines Fe(II)-Salzes, oder bei 40 – 100 °C durch direkten thermischen Zerfall des radikalischen Initiators.

Sofern bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Lösemittel benötigt wird, richtet sich die Wahl des Lösemittels nach der Löslichkeit des verwendeten Polymers. Vorzugsweise ist das Lösemittel Wasser oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel. Zu den mit Wasser mischbaren Lösemitteln zählen auch solche Lösemittel, die Mischungslücken mit Wasser aufweisen. In diesen Fällen werden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass Mischbarkeit vorliegt. Beispiele für geeignete Lösemittel sind Mono- und Polyalkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Cyclohexanol, Glykol, Glycerin, Propylenglykol, Polyethylenglykol, Polybutylenglykol sowie die Mono- und Diether mit

Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol der Polyalkylen-glykole; Ether wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Propandiolpropyl-ether, 1,2-Butan-1-methylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylen-glykolmonomethylether; Ester wie z.B. Essigsäuremethylester, Monoester von Ethylenglykol oder Propylenglykolen mit Essigsäure, Butyrolacton; Ketone wie Aceton oder Methylethylketon; Amide wie Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; Alkancarbonsäure wie Ameisensäure oder Essigsäure.

Vorzugsweise werden die LCST- und/oder UCST-Polymerbeschichtungen als vollständige Umhüllung der Partikel vorgenommen. Besonders bevorzugt sind Effektpigmente, die eine LCST-Polymerumhüllung, insbesondere aus Polysiloxanen, oder alternierend eine LCST- und eine UCST-Polymerumhüllung aufweisen. Die Effektpigmente können auch mit zwei oder mehr aufeinanderfolgenden jeweils gleichen oder verschiedenen LCST- bzw. UCST-Polymeren umhüllt werden. Vorzugsweise enthalten die Effektpigmente nicht mehr als fünf Polymerumhüllungen.

Die Polymerschichtdicke bestimmt u.a. das Absetzverhalten, das sogenannte Seeding, der Effektpigmente. Das Seeding kann unterdrückt werden, indem die Polymerumhüllung entsprechend dick gewählt wird, so dass die Dichte der Pigmente beeinflusst wird. Die Partikel setzen sich langsamer ab und verdichten sich zumeist nicht so stark wie unbehandelte Effektpigmente, so dass sie leicht wieder aufgerührt werden können. Durch die Polymerumhüllung wird ebenfalls auch das Ausbluten der Pigmente im Anwendungsmedium weitgehend unterbunden.

Als besonders bevorzugt haben sich Polymerschichten von 2 – 500 nm, vorzugsweise 10 – 200 nm und insbesondere 20 – 80 nm erwiesen.

Die einzelnen LCST- und/oder UCST-Polymerschichten können auch Additive enthalten, die die chemische und/oder mechanische Stabilität der Effektpigmente zusätzlich erhöhen oder erniedrigen.

Geeignete Additive sind z.B. Nanopartikel, wie z. B. Bariumsulfat, polymerisierbare Monomere, Weichmacher, Antioxidantien, Rußpartikel, Mikrotitan oder deren Gemische.

- 5 Der Anteil an Additiven beträgt vorzugsweise 0,001 bis 150 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 100 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Polymer.

- 10 Die Additive werden der Lösung des LCST- bzw. UCST-Polymeren vorzugsweise als Dispersion zugemischt, wobei bevorzugt dasselbe Lösemittel wie das der Polymerlösung zum Einsatz kommt und die Temperatur der Dispersion unter die LCST bzw. UCST abgesenkt wird. Es kann jedoch auch eine direkte Dispergierung der Additive in der LCST- bzw. UCST-Lösung erfolgen.

- 15 Durch die Oberflächenmodifizierung der Effektpigmente mit einem LCST- und/oder UCST-Polymer ändern sich die physikalischen Parameter der Pigmente, wie z.B. der Brechungsindex. Weiterhin kann auch die Hydrophilie bzw. Hydrophobie und damit auch die Oberflächenspannung und die Grenzflächenspannung der Effektpigmente in unterschiedlichen
20 Anwendungsmedien durch eine geeignete Polymerbelegung gezielt eingestellt werden. Daraus resultiert eine verbesserte und schnellere Benetzung und verbesserte Verträglichkeit der Effektpigmente mit den jeweiligen Systemen. Da die LCST- und/oder UCST-Polymerschicht ferner auch mechanische Belastungen aufnehmen kann, sind die nachbe-
25 handelten Effektpigmente auch gegenüber Scherbelastungen stabiler. Dies ist insbesondere bei entsprechenden Anwendungen von scherpempfindlichen Effektpigmenten, wie z.B. Aluminiumpigmenten, Effektpigmenten auf Glimmerbasis, von Vorteil. Bei Metallpigmenten dient die Oberflächenmodifizierung gleichzeitig als Korrosionsschutz.

- 30 Bei stark vernetzten LCST- und UCST-Polymerbeschichtungen wird weiterhin das Bleeding und Blooming der Effektpigmente im Anwendungssystem stark zurückgedrängt.

- 35 Durch den Einschluss von Fremdstoffen, wie z.B. Nanopartikeln, Weichmachern und polymerisierbaren Monomeren, können die Eigenschaften

der Polymerschicht wie Härte und Vernetzungsgrad (Reversibilität) der Schicht zusätzlich beeinflusst werden. So ist es möglich, z.B. Titandioxid-Nanopartikel mit vernetzbarem LCST-Polymer und weiteren Monomeren als Mischung durch Ausfällung abzuscheiden, wobei die Härte, Vernetzungsdichte und Hydrophilie/-Hydrophobie je nach Polymer-Mischung variiert werden kann. Diese Mischung wird dann an der Oberfläche vernetzt, wobei je nach Vernetzungsreaktion und Menge an Vernetzer zusätzlich die Eigenschaften der abgeschiedenen Polymerschicht beeinflussbar sind.

Werden mit Acrylatgruppen modifizierte LCST-Polymere mit z.B. Kaliumperoxodisulfat auf der Oberfläche vernetzt, so wird nicht nur durch die Polymerumhüllung, sondern auch durch die Menge an eingesetztem Peroxodisulfat die Hydrophilie des Effektpigments stark erhöht.

Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäßen Effektpigmente unter Anwendung der ESA-Methode (Electroacoustic Spectral Analysis) einen isoelektrischen Punkt (pH-Wert bei dem das Zetapotential des Pigments Null wird) im Bereich von 5 bis 10, insbesondere von 6 bis 8.

Die oberflächenmodifizierten Effektpigmente zeigen weiterhin eine sehr gute Wetterbeständigkeit, ein sehr gutes Dispergierverhalten und sind aufgrund ihrer Stabilität sehr gut für die verschiedensten Anwendungssysteme geeignet, insbesondere für wässrige und organische Lacke, besonders bevorzugt für Pulverlacke.

Effektpigmente auf Basis plättchenförmiger Substrate sind in der Regel scherempfindlich. Die Oberflächenmodifizierung der Effektpigmente mit LCST- und/oder UCST-Polymeren führt zu einer zusätzlichen mechanischen Stabilisierung der Pigmente bei hohen Scherbelastungen oder abrasiven Verarbeitungsverfahren. Die Stabilisierung kann zusätzlich erhöht werden, wenn man den LCST- und/oder UCST-Polymeren noch Nanopartikel zumischt. Derartig stabilisierte Effektpigmente können gegenüber den unbehandelten Effektpigmenten deutlich höheren Scherkräften ausgesetzt werden, ohne Verlust der Plättchenstruktur.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente zeigen im Lack eine verbesserte Orientierung und stark verbesserte Farbwerte im Vergleich zu Perlglanzpigmenten, die zur Verbesserung des Leafing-Verhaltens mit einem Silan behandelt worden sind (EP 0 634 459 A2).

5

Die erfindungsgemäß modifizierten Effektpigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel, vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Wasserlacke, Pulverlacke, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffe sowie der kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die

10 erfindungsgemäßen Partikel, sofern sie durch die Polymernachbehandlung entsprechend funktionalisiert wurden, als funktionale Pigmente unter anderem für die Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, als Lichtschutz, als Pigment für den Korrosionsschutz, zum Einfärben von Beton sowie für Anwendungen im Agrarbereich, z.B. für

15 Gewächshausfolien, sowie z.B. für die Farbgebung von Zeltplanen geeignet.

Es versteht sich von selbst, dass für die verschiedenen Anwendungszwecke die erfindungsgemäßen Partikel auch vorteilhaft in Abmischung mit organischen Farbstoffen, organischen Pigmenten oder anderen

20 Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid crystal polymers), und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer-, Glas-, Al_2O_3 -,

25 Graphit- und SiO_2 -Plättchen, etc. verwendet werden können. Die erfindungsgemäß stabilisierten Partikel können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllstoffen gemischt werden.

Die oberflächenmodifizierten Effektpigmente sind weiterhin geeignet zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, wie z.B. Granulate, Chips, Briquets, Würstchen, Pellets, etc. Die Pigmentpräparationen und Trockenpräparate zeichnen sich dadurch aus, dass sie mindestens ein oder mehrere erfindungsgemäße Effektpigmente,

30 Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive enthalten. Die Trockenpräparate müssen dabei nicht vollständig getrocknet sein, sondern

35

können bis zu max. 8 Gew.%, vorzugsweise 3-6 Gew.%, an Wasser und/oder eines Lösemittels oder Lösemittelgemisches enthalten.

5 Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formulierungen, die die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen und Trockenpräparate enthalten.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

10

Beispiele

Beispiel 1

15

Es werden 5 g eines mit olefinischen Gruppen modifizierten Siloxan-LCST-Polymers in 300 g Wasser bei 5 °C gelöst, 100 g Iriodin® 504 (mit Eisen(III)oxid beschichtetes Glimmerpigment der Fa. Merck KGaA) eindispersiert und für 0,5 h bei 500 U/min zur Benetzung des Pigments gerührt. 20 Danach wird auf die LCST des Polymeren von 8 °C erwärmt, 20 min die Temperatur gehalten, auf 20 °C erwärmt und die ausgefällte Polymer-schicht für die Dauer von 2 h radikalisch durch einen hydrophilen, wasserlöslichen Vernetzer (Kaliumperoxodisulfat) die Polymerschicht immobilisiert. Es wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

25

Wird dieses oberflächenmodifizierte Effektpigment in einen konventionellen Acryllack eingearbeitet, so zeigt es gegenüber einem unbehandelten Iriodin® 504-Pigment einen um 8 % erhöhten DOI-Wert und gegenüber einem mit einem Silan behandelten Iriodin® 504-Pigment 30 einen um 5 % erhöhten DOI-Wert (Distinctness of Image, Dorigon, Hunter Lab).

30

Der DOI-Wert ist ein Maß für die Brillanz und Abbildungsschärfe einer Lackschicht, wobei ein höherer DOI-Wert für eine verbesserte Brillanz und 35 Abbildungsschärfe charakteristisch ist.

35

Beispiel 2

In 600 ml Wasser werden 2,4 g eines mit olefinischen Gruppen und Aminogruppen modifizierten LCST-Polymeren auf Polyetherbasis bei 20 °C gelöst und 200 g Iridin[®] 504 zugegeben. Es wird 0,5 h bei 20 °C gerührt und danach auf die LCST-Temperatur von 62 °C erwärmt. Nach 0,5 h Rühren bei 62 °C werden 5 g eines hydrophilen wasserlöslichen Vernetzers (Kaliumperoxodisulfat) zugesetzt, die Temperatur auf 72 °C erhöht und für die Dauer von 2 h bei 72 °C gehalten. Das modifizierte Pigment wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Bei dem oberflächenmodifizierten Effektpigment wird unter Anwendung der ESA-Methode (Electroacoustic Spectral Analysis) ein isoelektrischer Punkt (pH-Wert bei dem das Zetapotential des Pigments Null wird) von 5,4 bestimmt.

Wird das behandelte Perlglanzpigment nur mit 1 g des hydrophilen wasserlöslichen radikalischen Vernetzers unter gleichen Bedingungen vernetzt, so resultiert ein isoelektrischer Punkt des Pigments von 7,8. Wird das belegte Perlglanzpigment nicht vernetzt, so wird ein isoelektrischer Punkt von 8,7 erhalten.

Diese Unterschiede im isoelektrischen Punkt resultieren unter anderem aufgrund der unterschiedlich stark ausgeprägten Addition von Hydroxylradikalen an die olefinische Doppelbindung. Die mit unterschiedlichen Mengen Vernetzer immobilisierten Nachbehandlungen weisen demgemäß eine unterschiedliche Dichte von Hydroxylgruppen auf, was zu einem stark veränderten Ladungsverhalten und auch einer veränderten Hydrophilie des nachbehandelten Effektpigments führt.

Beispiel 3

Es werden 1,5 g eines mit olefinischen Gruppen modifizierten UCST-Polymeren auf Polystyrolbasis in 60 g Cyclohexanol bei 85 °C gelöst, 10 g Aluminiumplättchen (Fa. Eckart) zugegeben und für 0,5 h bei 500 U/min

zur Benetzung des Pigments gerührt. Danach wird auf die UCST des Polymeren von 65 °C abgekühlt, 20 min die Temperatur gehalten und die ausgefällte Polymerschicht für die Dauer von 2 h radikalisch durch einen hydrophoben Vernetzer (Azoisobutyronitril) die Polymerschicht bei 65 °C immobilisiert. Es wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen.

Wird dieses oberflächenmodifizierte Metalleffektpigment in einen konventionellen Acryllack eingearbeitet, so zeigt es gegenüber dem unbehandelten Pigment einen um 5 % erhöhten DOI-Wert. Das nachbeschichtete Aluminiumpigment zeigt sich ferner gasungsstabil in wässriger Lösung im pH-Bereich von 3 - 9.

Beispiel 4

Es werden 15 g eines mit olefinischen Gruppen modifizierten Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Blockcopolpolymeren mit 3 g Bariumsulfat-Nanoteilchen für die Dauer von einer Stunde unter Verwendung von Dispergierperlen im Scandex dispergiert. Diese Mischung wird bei Raumtemperatur in 200 g Wasser gegeben, 200 g BiOCl-Paste (50%ig in Wasser, Fa. Merck KGaA) eingerührt und auf die LCST-Temperatur von 55 °C erwärmt. Nach 0,5 h Rühren wird auf 65 °C erwärmt, 3 g Kaliumperoxodisulfat zugegeben und für die Dauer von 2 h vernetzt. Die beschichteten BiOCl-Pigmente werden abzentrifugiert und mit Wasser gespült.

Das Produkt wird mit Wasser verdünnt, so dass der Festkörpergehalt ca. 50 % beträgt. Nach 1 h Scherung am Dispermat bei 3000 U/min und unter Verwendung einer 5 cm Zahnscheibe wird die Teilchengröße gemessen und mit analog belasteten unbeschichteten BiOCl-Pigmenten verglichen. Die Teilchengröße der unbeschichteten BiOCl-Pigmente ist um ca. 22 % niedriger als bei den oberflächenmodifizierten BiOCl-Pigmenten.

Patentansprüche

1. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente auf Basis plättchenförmiger Substrate, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einer oder
5 mehreren Schichten aus immobilisierten LCST- und/oder UCST-Polymeren umhüllt sind.
2. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerumhüllung Schichtdicken von 2 –
10 500 nm aufweist.
3. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die LCST-Polymeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyalkylenoxid-Derivate, olefinisch modifizierten
15 PEO-PPO-Copolymeren, Polymethylvinylether, Poly-N-vinylcaprolactame, Ethyl-(hydroxyethyl)-cellulosen, Poly-(N-isopropylacrylamide) und Polysiloxanen sowie deren Gemische.
4. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die UCST-Polymeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Polystyrole, Polystyrol-Copolymere und
20 Polyethylenoxid-Copolymeren oder deren Gemische.
5. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das LCST-Polymer ein mit
25 olefinischen Gruppen modifiziertes Polysiloxan ist.
6. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerumhüllung
30 zusätzlich Nanopartikel, polymerisierbare Monomere, Weichmacher, Antioxidantien, Rußpartikel, Mikrotitan oder deren Gemische enthält.
7. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruche 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerumhüllung 0,001 bis 150 Gew. %
35 an Additiven bezogen auf das eingesetzte Polymer enthält.

- 5 8. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Effektpigmenten um holographische Pigmente, Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, Mehrschichtpigmente, Metalleffektpigmente, goniochromatischen Pigmente und/oder BiOCl-Pigmente handelt.
- 10 9. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Effektpigmente auf natürlichem oder synthetischem Glimmer, Al_2O_3 -, TiO_2 -, SiO_2 -, Fe_2O_3 -, Glas-, Keramik- oder Graphitplättchen basieren.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Effektpigmenten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das LCST- und/oder UCST-Polymer durch Ausfällung in Wasser und/oder einem organischen Lösemittel auf die Pigmentoberfläche aufgebracht und und irreversibel immobilisiert wird.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass übliche Additive dem Polymer zugesetzt werden.
- 25 12. Verwendung der oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruch 1 in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, in kosmetischen Formulierungen, in Agrarfolien und Zeltplanen, zur Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, als Lichtschutz, als Pigment für den Korrosionsschutz sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.
- 30 13. Formulierungen enthaltend die oberflächenmodifizierten Effektpigmente nach Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/00 C09C3/12 C09C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 60926 A (EISENBACH CLAUS D ;FORSCH PIGMENTE UND LACKE E V (DE); ENTENMANN M) 23 August 2001 (2001-08-23) cited in the application page 2, line 12 - line 14 page 2, line 25 -page 3, line 35 claims 1,3,6,14	1-11
P,X	WO 03 014229 A (EISENBACH CLAUS D ;FORSCH PIGMENTE UND LACKE E V (DE); ENTENMANN M) 20 February 2003 (2003-02-20) cited in the application claims 1-26	1-11
A	WO 01 92359 A (FORSCH PIGMENTE UND LACKE E V ;SCHMIDT FRIEDRICH GEORG (DE); KERN) 6 December 2001 (2001-12-06) the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 2004

Date of mailing of the international search report

19/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09801

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0160926	A	23-08-2001	DE 10006538 A1	06-09-2001
			AU 4240601 A	27-08-2001
			BR 0108337 A	11-03-2003
			CN 1400990 T	05-03-2003
			WO 0160926 A1	23-08-2001
			EP 1255792 A1	13-11-2002
			JP 2003523441 T	05-08-2003
			US 2003012954 A1	16-01-2003
WO 03014229	A	20-02-2003	DE 10140246 A1	06-03-2003
			WO 03014229 A1	20-02-2003
WO 0192359	A	06-12-2001	AU 6744401 A	11-12-2001
			WO 0192359 A1	06-12-2001

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09801

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09C1/00 C09C3/12 C09C3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 60926 A (EISENBACH CLAUS D ;FORSCH PIGMENTE UND LACKE E V (DE); ENTENMANN M) 23. August 2001 (2001-08-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 12 - Zeile 14 Seite 2, Zeile 25 -Seite 3, Zeile 35 Ansprüche 1,3,6,14	1-11
P,X	WO 03 014229 A (EISENBACH CLAUS D ;FORSCH PIGMENTE UND LACKE E V (DE); ENTENMANN M) 20. Februar 2003 (2003-02-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-26	1-11
A	WO 01 92359 A (FORSCH PIGMENTE UND LACKE E V ;SCHMIDT FRIEDRICH GEORG (DE); KERN) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) das ganze Dokument	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09801

Im Recherchebericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(ér) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0160926 A	23-08-2001	DE 10006538 A1	06-09-2001
		AU 4240601 A	27-08-2001
		BR 0108337 A	11-03-2003
		CN 1400990 T	05-03-2003
		WO 0160926 A1	23-08-2001
		EP 1255792 A1	13-11-2002
		JP 2003523441 T	05-08-2003
		US 2003012954 A1	16-01-2003
WO 03014229 A	20-02-2003	DE 10140246 A1	06-03-2003
		WO 03014229 A1	20-02-2003
WO 0192359 A	06-12-2001	AU 6744401 A	11-12-2001
		WO 0192359 A1	06-12-2001